

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-282724

(43)Date of publication of application : 23.10.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/097

G03G 9/09

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 09-102806

(71)Applicant : ORIENT CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 03.04.1997

(72)Inventor : SUGATA KAZUAKI
YASUMATSU MASASHI
YAMANAKA SHUNICHIRO

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To ensure practical negative chargeability and to obtain a toner for developing an electrostatic charge image excellent in stability of a charged state, environmental stability and durability by allowing carbon black to exist as a negative charge controlling agent in the surface parts of toner particles.

SOLUTION: This toner contains a bonding and/or fixing material and a negative charge controlling agent, and carbon black exists as the negative charge controlling agent only in the surface parts of the toner particles or exists in the surface parts and interiors of the toner particles so that the carbon black content of the surface parts is made higher than that of the interiors. When carbon black exists only in the surface parts of the toner particles, it is preferably contained by 0.01-20 wt.% of the total amt. of the toner particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-282724

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 6

9/09

3 6 1

9/08

3 7 4

9/087

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平9-102806

(71) 出願人 000103895

オリエント化学工業株式会社

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(22) 出願日

平成9年(1997)4月3日

(72) 発明者 須方 一明

寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(72) 発明者 安松 雅司

寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(72) 発明者 山中 俊一郎

寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高良 尚志

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びその製法

(57) 【要約】

【課題】 カーボンブラックを用いることにより実用レベルの帯電性が得られる。カーボンブラックを用いることにより負帯電性が向上した静電荷像現像用トナーを製造することができる。

【解決手段】 結着および／または定着材料、並びに荷電制御剤を有してなり、トナー粒子の表面部にカーボンブラックが負荷電制御剤として偏在する静電荷像現像用トナー。トナー粒子の表面部にカーボンブラックを偏在させることにより負帯電性が向上した静電荷像現像用トナーを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着および／または定着材料、並びに荷電制御剤を有してなる静電荷像現像用トナーであって、トナー粒子の表面部にカーボンブラックが負荷電制御剤として偏在することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項 2】 カーボンブラックがトナー粒子の表面部のみ存在する請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 3】 カーボンブラックを 0. 0 1 乃至 2 0 重量 % 有する請求項 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 4】 カーボンブラックがトナー粒子の表面部及び内部に存在し、表面部におけるカーボンブラックの重量比が、内部におけるカーボンブラックの重量比よりも高い請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 5】 カーボンブラックを、トナー粒子の表面部において 0. 2 乃至 2 0 重量 % 有する請求項 4 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 6】 表面部におけるカーボンブラックの重量比に対し、内部におけるカーボンブラックの重量比が 2 0 % 以上低い請求項 4 又は 5 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 7】 カーボンブラック以外の着色剤により着色された請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 8】 カーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子が母粒子の表面部に固定されることによりトナー粒子の表面部にカーボンブラックが負荷電制御剤として偏在した請求項 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 9】 カーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子が、衝撃力を主体とする機械的及び熱的エネルギーにより母粒子の表面部に固定された請求項 8 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 0】 トナー粒子が、母粒子の外周側に、カーボンブラックを結着および／または定着材料により保持してなる外殻部が設けられてなるものであり、前記母粒子は、前記外殻部を構成する結着および／または定着材料の熔融温度以下では熔融しない材料からなる請求項 8 又は 9 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 1】 母粒子がカーボンブラックを含有する請求項 8、9 又は 1 0 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 2】 母粒子がカーボンブラック以外の着色剤により着色された請求項 8、9、1 0 又は 1 1 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 3】 カーボンブラックが偏在するトナー粒子の表面部が、トナー粒子の表面と中心の間のうち表面から 2 0 % 以下の距離の部分である請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1 又は 1 2 記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項 1 4】 結着および／または定着材料、並びに荷

電制御剤を有してなる静電荷像現像用トナーの製法であって、トナー粒子の表面部にカーボンブラックを偏在させることを特徴とする負帯電性が向上した静電荷像現像用トナーの製法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法等において静電潜像を現像するために用いられる、カーボンブラックを負荷電制御剤として用いた静電荷像現像用トナー、及び、カーボンブラックを用いて負帯電性を向上させた静電荷像現像用トナーの製法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】 電子写真法を利用した複写機等においては、光導電性物質を含有する感光層を備えた感光体上に形成された静電潜像を現像するために、バインダー樹脂及び着色剤等を有する種々のトナーが用いられている。このようなトナーには、帯電性、定着性、非オフセット性、耐久性等について、それぞれ十分な性能が要求される。

【0 0 0 3】 静電潜像を現像するシステムにおいて、帯電性は特に重要な因子である。そこでトナーの帯電性を適切に制御するために、トナー中に、正電荷又は負電荷付与性の荷電制御剤が加えられることが多い。従来実用化されている荷電制御剤として、トナーに負の摩擦帯電性を付与するものに、アゾ系金属錯体やサリチル酸系金属錯体が主に用いられている。しかし、これらの多くは、熱的、化学的に不安定なものが多く、また、機械的または電気的な衝撃による分解の可能性がある。また、これらの荷電制御剤は比較的高価である。

【0 0 0 4】 一方、黒色トナーの着色剤として、着色用カーボンブラックを用いることは既に広く行われている。その一例として、特定のファーンেসカーボンブラックを含有してなるトナー（特開昭 5 0 - 8 0 1 3 7 号公報）、表面がオゾンにより酸化処理された分散性の改良されたカーボンブラックとポリエステル樹脂とを含有してなるトナー（特開平 3 - 2 0 0 1 5 8 号公報、特開平 8 - 6 2 9 3 号公報）等を挙げることができる。

【0 0 0 5】 一方、カーボンブラックの荷電性について、例えば、特公昭 5 1 - 3 3 4 7 1 号公報では、湿式酸化処理を施したカーボンブラックをトナーに含有させることにより、荷電制御剤を用いずに正帯電性トナーが得られることが記載されている。特開昭 5 6 - 1 6 2 7 5 4 号公報では、カーボンブラックの表面の活性水素量の違いによる摩擦帯電性の違いが記載されている。すなわち、活性水素量が 0 に近づくほど、一般に正帯電性が大きくなり、活性水素量が多くなると負荷電性となること。従って、トナーの目的に応じたカーボンブラックを用いることにより、トナーの帯電量を安定化することができることが記述されている。しかし、前記公報に記載

されたトナーにおいては、所望の帯電を付与するためにアゾ系の金属錯塩染料が用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】着色剤としてのカーボンブラックは、上記各公報にも記載されているように、一般に、トナー中にできる限り均一に分散されている。カーボンブラックがトナー粒子に均一に分散されている場合には、後記比較例に示されるように、十分な摩擦帯電をトナーに付与することができない。そのため、正又は負の荷電制御剤なしではトナーの摩擦帯電性が不安定となつて帯電分布がブロードになり、弱帯電トナー又は逆帯電トナーが生じてカブリやトナーの飛散が発生し易い。

【0007】しかしながら、この熱的、化学的に安定なカーボンブラックをトナーの帯電量を制御又は安定化するための荷電制御剤として用いることができれば、多くの点で有利である。

【0008】本発明は、従来技術に存した上記のような問題点を鑑み行われたものであって、その目的とするところは、カーボンブラックを用いることにより実用レベルの帯電性が得られる静電荷像現像用トナー、及び、カーボンブラックを用いることにより負帯電性が向上した静電荷像現像用トナーを製造することができる製法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の静電荷像現像用トナーは、結着および／または定着材料、並びに荷電制御剤を有してなる静電荷像現像用トナーであつて、トナー粒子の表面部にカーボンブラックが負荷電制御剤として偏在することを特徴とする（請求項1）。

【0010】結着および／または定着材料は、他のトナー成分を保持すると共に、紙やプラスチックフィルム等の画像形成対象物にトナーを定着させるためのものである。結着と定着は、通常、同一の材料により行われるが、主に又は専ら結着を行う材料、主に又は専ら定着を行う材料、及び結着と定着の双方を行う材料の2種以上を組み合わせ用いることもできる。すなわち、通常は、結着と定着の双方を行うバインダー樹脂と称される材料が結着および／または定着材料として用いられるが、例えば、トナー粒子の外殻を、熱や圧力等により画像形成対象物にトナー粒子を定着させるための、熱熔融や圧力による定着性の良い材料により形成し、トナー粒子の内部を、比較的熱熔融や圧力による変形を生じ難い材料（例えばゴム系の材料や熔融温度が高い合成樹脂）により形成することもできる。後者の場合、トナー粒子の外殻を形成する材料は、結着及び定着の双方を行うものであつてもよい。なお、トナー粒子の外殻と内部を、それぞれ結着と定着の双方を行う別々の材料により形成することもできる。

【0011】トナー粒子の表面部にカーボンブラックが負荷電制御剤として偏在するというのは、カーボンブラックがトナー粒子の表面部にのみ存在する場合（請求項2）や、カーボンブラックがトナー粒子の表面部及び内部に存在し、表面部におけるカーボンブラックの重量比が、内部におけるカーボンブラックの重量比よりも高い場合（請求項4）等と言う。内部というの、トナー粒子のうち表面部よりも内方の部分を意味する。表面部におけるカーボンブラックの重量比というの、トナー粒子の表面部における全重量中に占めるカーボンブラックの重量の比率を意味し、内部におけるカーボンブラックの重量比というの、トナー粒子の内部における全重量中に占めるカーボンブラックの重量の比率を意味する。

【0012】カーボンブラックがトナー粒子の表面部にのみ存在する場合、カーボンブラックを0.01乃至20重量%有するものとする、すなわち、トナー粒子の表面部にのみ存在するカーボンブラックのトナー粒子全体に占める重量の比率が0.01乃至20%とすることが好ましい（請求項3）。

【0013】カーボンブラックがトナー粒子の表面部及び内部に存在する場合、カーボンブラックを、トナー粒子の表面部において0.01乃至20重量%有するものとする、すなわち、トナー粒子の表面部に存在するカーボンブラックのトナー粒子全体に占める重量の比率が0.2乃至20%とすることが好ましい（請求項5）。

【0014】また、カーボンブラックがトナー粒子の表面部及び内部に存在する場合、表面部におけるカーボンブラックの重量比に対し、内部におけるカーボンブラックの重量比が20%以上低いものとするによりトナー粒子の表面部にカーボンブラックが偏在したものとする（請求項6）。この場合、例えば、表面部におけるカーボンブラックの重量比が10重量%であれば、内部におけるカーボンブラックの重量比は8重量%以下となる。

【0015】この静電荷像現像用トナーは、カーボンブラック以外の着色剤により着色されたものとする（請求項7）。カーボンブラック以外の着色剤としては、例えば種々の有彩色の顔料等の着色剤、又は黒色若しくはその他の無彩色の顔料等の着色剤を用いることができる。更に、この静電荷像現像用トナーは、カーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子が、母粒子の表面部に固定されることにより、トナー粒子の表面部にカーボンブラックが負荷電制御剤として偏在したものとする（請求項8）。

【0016】カーボンブラック微粒子としては、一般的なカーボンブラック微粒子を用いることができる。カーボンブラックを含有する微粒子としては、例えば、カーボンブラック微粒子を結着および／または定着材料（例

10

20

30

40

50

えばバインダー樹脂や定着用樹脂)の中に含有してなる微粒子や、グラフト化カーボンブラックの微粒子を用いることができる。

【0017】上記微粒子が母粒子の表面部に固定された状態としては、例えば、レーザー光散乱法による重量平均粒径が好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下、例えば 10nm 乃至 $1\mu\text{m}$ の微粒子が、レーザー光散乱法による重量平均粒径が好ましくは 5 乃至 $20\mu\text{m}$ の母粒子表面に付着した状態、前記サイズの母粒子の表面部に部分的に埋没した状態、及び前記サイズの母粒子の表面部に全体が埋没した状態がある。上記微粒子は、例えば、前記母粒子の表面のほぼ全体を覆う場合、母粒子の表面を部分的若しくは分散状に覆う場合がある。また、上記微粒子が母粒子の表面部に固定された状態の例として、カーボンブラックと結着および／または定着材料(例えばバインダー樹脂や定着用樹脂)等の他の成分により、母粒子の外周部に被膜状、外殻状、又は層状の表面部を形成した状態を挙げることができる。

【0018】この場合、カーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子は、衝撃力を主体とする機械的及び熱的エネルギーにより母粒子の表面部に固定されたものとすることができる(請求項9)。

【0019】また、この静電荷像現像用トナーは、トナー粒子が、母粒子の外周側に、カーボンブラックを結着および／または定着材料により保持してなる外殻部が設けられてなるものであり、前記母粒子は、前記外殻部を構成する結着および／または定着材料の熔融温度以下では熔融しない材料からなるものとすることができる(請求項10)。熱熔融によりトナーを画像形成対象物に定着させる場合、熱定着温度が、外殻部を構成する結着および／または定着材料の熔融温度と母粒子の熔融温度の間であれば、母粒子の熔融を防ぎつつトナーを定着させることができる。

【0020】このように、カーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子が、母粒子の表面部に固定されてなる静電荷像現像用トナーは、母粒子がカーボンブラックを含有するものとすることができる(請求項11)。この場合の母粒子に含有されるカーボンブラックは、通常、着色剤として機能するものである。また、母粒子がカーボンブラック以外の着色剤、例えば種々の有彩色の顔料若しくは染料等の着色剤、又は黒色若しくはその他の無彩色の顔料若しくは染料等の着色剤により着色されたものとすることができる(請求項12)。

【0021】本発明の静電荷像現像用トナーは、カーボンブラックが偏在するトナー粒子の表面部が、トナー粒子の表面と中心の間のうち表面から 20% 以下の距離の部分であるものとすることができる(請求項13)。カーボンブラックが偏在するトナー粒子の表面部は、トナ

一粒子の表面と中心の間のうち表面から 10% 以下の距離の部分であるものとすることが好ましい。より好ましくは、トナー粒子の表面と中心の間のうち表面から 5% 以下の距離の部分である。なお、カーボンブラックが偏在するトナー粒子の表面部は、より薄いものであってもよく、例えば、トナー粒子の表面と中心の間のうち表面から 0.2% 以下の距離の部分であってよい。 50nm 程度の薄さであってよい。

【0022】次に、本発明の負帯電性が向上した静電荷像現像用トナーの製法は、結着および／または定着材料、並びに荷電制御剤を有してなる静電荷像現像用トナーの製法であって、トナー粒子の表面部にカーボンブラックを偏在させることを特徴とする(請求項14)。

【0023】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、カーボンブラックにより実用レベルの負帯電性が得られ、帯電安定性、環境安定性、及び耐久性に優れる。また、本発明の静電荷像現像用トナーは、荷電制御剤として用いられるカーボンブラックが従来の荷電制御剤に比し安価に得られるので、比較的安価に提供することができ、静電粉体塗料としても有用である。

【0024】本発明の負帯電性が向上した静電荷像現像用トナーの製法によれば、トナー粒子の表面部にカーボンブラックを偏在させることにより、トナー粒子の負帯電性を十分に向上させることができる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施の形態は、トナー用樹脂の微粉を母粒子(I)とし、この母粒子(I)の表面部全体に負荷電制御剤としてのカーボンブラックを均一に固定することにより調製された黒色トナーである。

【0026】本発明において、カーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子の母粒子の表面部に対する固定は、例えば粉体表面改質装置を用いて、衝撃力を主体とする機械的及び熱的エネルギーにより行われることが好ましい。粉体表面改質装置の具体例としては、ハイブリタイザー(奈良機械製作所製NHS-1型)を挙げることができる。このハイブリタイザーによるカーボンブラック微粒子および／またはカーボンブラックを含有する微粒子の固定は、例えば、母粒子としてのスチレン-アクリル系樹脂粉(粒径約 $10\mu\text{m}$) 100 重量部に対して、カーボンブラック(例えば三菱化学社製のカーボンブラックMA-100 一次粒径: 22nm) 0.01 乃至 1 重量部を加え、 16000rpm で、約3分間攪拌することにより行い得る。

【0027】本発明の第2の実施の形態は、カーボンブラックを含有するレーザー光散乱法による重量平均粒径約 $1\mu\text{m}$ 以下の樹脂微粒子(II)及びカーボンブラック微粒子を、前記母粒子(I)の表面部全体に固定するこ

とにより調製された黒色トナーである。母粒子（I）に対する微粒子の固定は、上記のように粉体表面改質装置としてのハイブリタイザーを用いて行うことができる。この場合、母粒子（I）の外周側に、カーボンブラックを樹脂により保持してなる外殻部を形成することが可能である。

【0028】カーボンブラックを含有する微粒子若しくは樹脂粒子（II）は、トナー用の樹脂（例えば、スチレン-アクリル樹脂）100重量部に対して、カーボンブラック（例えば、三菱化学社製のカーボンブラック#4）50部を混合し、この混合物を加熱ロールやニーダー等の混練機を用いて熔融混練し、この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて粒径0.5乃至1 μ m程度に微粉碎することにより調製することができる。

【0029】本発明の第3の実施の形態は、母粒子（I）が平均粒径約10 μ m程度の着色樹脂微粉（II I）であり、その表面部にカーボンブラック微粒子および/またはカーボンブラックを含有する微粒子が固定されたトナーである。

【0030】上記着色樹脂微粉（II I）は、トナー用の樹脂（例えば、スチレン-アクリル樹脂）100重量部に対し、着色剤（例えば、三菱化学社製のカーボンブラックMA100、有機顔料、油性染料等の1種又は2種以上）1乃至10部を混合し、この混合物を加熱ロールやニーダー等の混練機を用いて熔融混練し、この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて粒径5乃至20 μ m程度に微粉碎することにより調製することができる。

【0031】本発明の第4の実施の形態は、カーボンブラックを第2のバインダー樹脂で被覆処理してなる微粒子を、上記母粒子（I）の表面部に固定してなるトナーである。母粒子（I）に対する微粒子の固定は、上記のように粉体表面改質装置としてのハイブリタイザーを用いて行うことができる。この場合、母粒子（I）の外周側に、カーボンブラックを樹脂により保持してなる外殻部を形成することが可能である。

【0032】カーボンブラックの被覆処理は、例えば、カーボンブラックと第2のバインダー樹脂を適当な溶剤（例えば、キシレン、トリクロロエチレン、塩化メチレン等）に溶解及び分散させた液を、噴霧乾燥させることにより行うことができ、これにより、カーボンブラックが第2のバインダー樹脂で被覆されてなる微粒子が得られる。

【0033】上記第2及び第4の実施の形態において、熱熔融によりトナーを画像形成対象物に定着させる場合、母粒子を熱定着時における温度では熔融しない材料で構成する場合は、それぞれカーボンブラックを含有する樹脂及び上記第2のバインダー樹脂を、熱定着時における温度で画像形成対象物に定着可能なものとするこ

を要する。この場合、母粒子をカーボンブラック又はその他の着色剤により着色しておくことにより、解像度の優れたトナー画像を得ることが可能となる。

【0034】本発明における母粒子（I）の形態は特に限定されず、上記のようなトナー用樹脂の微粉、着色樹脂微粉（II I）、或は公知のトナー製造方法により得られるトナー粉であってもよい。

【0035】母粒子（I）の製法としては、例えば、トナー材料を混練、粉碎、分級して、一定粒径の着色粒子を得る乾式法；溶媒中にモノマー材料、並びに必要に応じて荷電制御剤及びワックス等を分散させて乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法、凝集法等により所望の粒径の着色粒子を得る湿式法；溶媒中に分散している樹脂粒子を染料によって染色する染色法などを挙げることができる。

【0036】本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば上記のように処理することにより、トナー粒子の表面部にカーボンブラックを負荷電制御剤として偏在させることができ、これにより、カーボンブラックの有する負荷電付与機能を十分に発揮させて実用レベルの摩擦帯電性をトナーに付与することができる。なお、得られたトナーには、必要に応じ、酸化ケイ素、酸化チタン等の無機微粒子による改質処理を施してもよい。

【0037】本発明において、負荷電制御剤であり、場合により着色剤であるカーボンブラックは、着色用カーボンブラックとして市販されているものを使用することができる。

【0038】使用し得るカーボンブラックの例としては、三菱化学社製の#10B、#20B、#30、#33、#40、#44、#45、#45L、#50、#55、#95、#260、#900、#1000、#2200B、#2300、#2350、#2400B、#2650、#2700、#4000B、CF9、MA8、MA11、MA77、MA100、MA220、MA230、MA600及びMCF88等；キャボット社製のモナーク120、モナーク700、モナーク800、モナーク880、モナーク1000、モナーク1100、モナーク1300、モナーク1400、モーガルL、リーガル99R、リーガル250R、リーガル300R、リーガル330R、リーガル400R、リーガル500R及びリーガル660R等；デグussa社製のプリンテックスA、プリンテックスG、プリンテックスU、プリンテックスV、プリンテックス55、プリンテックス140U、プリンテックス140V、スペシャルブラック4、スペシャルブラック4A、スペシャルブラック5、スペシャルブラック6、スペシャルブラック100、スペシャルブラック250、カラーブラックFW1、カラーブラックFW2、カラーブラックFW2V、カラーブラックFW18、カラーブラックFW200、カラーブラックS150、カラーブラックS160及びカラーブ

ラックS170等を挙げることができる。

【0039】用いるカーボンブラックの種類は特に限定されない。酸性カーボンブラック、中性カーボンブラック、塩基性カーボンブラックの何れでも使用することができる。

【0040】酸性カーボンブラックは、例えば、三菱化学社からMA8、MA100、2200B、2400Bの商品名で、デグッサ社からカラーブラックFW200、カラーブラックFW18、カラーブラックS150、カラーブラックS160、カラーブラックS170、プリンテックスU、プリンテックス1400の商品名で、キャボット社からモナーク1300、モーガルL、リーガル400Rの商品名で、コロムビアカーボン社からラーベン1200、ラーベン1220、ラーベン1250の商品名で市販されている。

【0041】中性又は塩基性カーボンブラックは、例えば、三菱化学社から#33、#40、#45、#45L、#10B、#4000B、#2300、#2400、#900の商品名で、デグッサ社から、プリンテックス35、プリンテックス60、プリンテックス300、プリンテックスA等のカラーファーマネの商品名で、キャボット社からリーガル330R、リーガル300R、リーガルSR等のオイルファーマネの商品名で、コロムビアカーボン社からラーベン40、CONDUCTEXSC、MOLACCOLSの商品名で市販されている。

【0042】本発明においては、負電荷付与性の良好な、三菱化学社製のMA8、MA100、#2400B；デグッサ社製のカラーブラックFW200、スペシャルブラックS160；キャボット社製のモナーク1300、モーガルL；コロムビアカーボン社製のラーベン1200、同1250；及びこれらの酸化処理品、並びに中性又は塩基性カーボンブラックの酸化処理品を好適に使用することができる。

【0043】また、この種の酸性カーボンブラックは、一般に黒色度において優れるため、着色剤としても有利である。カーボンブラックの粒径は、1 μ m程度以下、例えば10nm乃至1 μ mの微粒子のものであることが好ましい。母粒子表面にカーボンブラックを固定し、また、トナーに必要な帯電量を付与する上で好適だからである。もっとも、塩基性のカーボンブラックを用いた場合でも、実用レベルの負帯電性トナーを得ることができることは勿論である（例えば、実施例11）。

【0044】一方、本発明のトナーに用いられる結着および/または定着材料としては、次のような公知のトナー用の樹脂を例示することができる。すなわち、スチレン樹脂、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-メタアクリル樹脂、ブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ビニルメチルエーテル樹脂、スチ

レン-メタアクリル酸エステル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、ポリプロピレン樹脂、パラフィンワックス等である。これらの樹脂は、単独で或は数種をブレンドして用いることもできる。

【0045】結着および/または定着材料としてのトナー用の樹脂には、一般に、トナーの紙への定着性、ローラーに対する非オフセット性、トナーの保存時の耐ブロッキング性等の観点から樹脂の熱熔融特性、弾性、流動性等が要求される。このような樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル系樹脂等を好適に使用することができる。そしてこれらは本発明の実施の形態にマッチングするように適宜使用される。

【0046】トナー粒子の母粒子を形成する好ましい材料としては、スチレン系、アクリル系、スチレン-アクリル系、スチレン-メタアクリル酸エステル系、ポリエステル系、ポリアミド系の熱可塑性樹脂粉等、ポリエステル系、エポキシ系、ポリウレタン系等の熱硬化性樹脂粉等を挙げることができる。

【0047】母粒子の粒径は、例えば5乃至20 μ m、好ましくは10 μ m程度とすることができる。20 μ mを超えると複写画像の細線再現性を達成し難く、5 μ m未満では、カーボンブラック微粒子および/またはカーボンブラックを含有する微粒子を母粒子周辺に固定するための表面積が小さくなるので、トナーに十分な負荷電性を付与できないこととなり易い。

【0048】カーボンブラックを含有する樹脂粒子（II）及び着色樹脂微粉（III）を調製するために用いることができる樹脂としては、上記のようなトナー用の熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂、或は、重合法により調製するための各種ビニル系モノマー等を挙げることができる。

【0049】カーボンブラック微粒子をコーティングするための第2のバインダー樹脂としては、溶剤に溶解し、且つ、定着性を有する熱可塑性樹脂、或は、重合法によりカーボンブラックを被覆処理するための、或はグラフト化するための各種ビニル系モノマーが挙げられる。

【0050】樹脂の着色には、通常、着色用のカーボンブラック（カラー用ブラック）が使用される。そのようなカーボンブラックとしては、例えば、三菱化学社製のMA100、MA11、MA8、MA7、#40、#44；コロムビアカーボン社製のラーベン1250；キャボット社製のモナーク880、モーガルL、モーガル660R；デグッサ社製のカラーブラックFW2、スペシャルブラック250、プリンテックス90等の商品名のものを使用することができる。

【0051】更に、必要に応じ、公知の多数の染料・顔

10

20

30

40

50

料を使用することができる。その具体例としては、キノフタロンイエロー、ハンザイエロー、イソインドリノイエロー、ペリノンオレンジ、ペリレンマルーン、ローダミン6Gレーキ、キナクリドン、アンスアンスロンレッド、ローズベンガル、銅フタロシアニンブルー及び銅フタロシアニングリーン、ジケトピロロピロール系等の有機顔料；チタンホワイト、チタンイエロー、群青、コバルトブルー、ペんがら等の無機顔料を挙げることができる。カーボンブラックと併用して黒色トナーを得る上で好ましい顔料は、フタロシアニン系の染料、顔料であるが、これらの染料・顔料を用いて他の色彩のトナーを調製することもできる。

【0052】またトナーの品質を向上させる上で、例えば、オフセット防止剤、流動性改良剤、クリーニング助剤等の添加剤を、内添又は外添させることもできる。

【0053】定着性向上のために用いるオフセット性防止剤（離型剤）としては、公知の各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、酸化型のポリプロピレン、酸化型のポリエチレン等のポリオレフィン型ワックス；カルナウバワックス、ライスワックス、モンタン型ワックス等の天然ワックス等を用いることができる。

【0054】流動性改質剤としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン等の各種金属酸化物、又はフッ化マグネシウム等を用いることができる。

【0055】クリーニング助剤としては、ステアリン酸等の金属石鹸；フッ素系、シリコン系、スチレンー（メタ）アクリル系合成樹脂微粒子等の各種合成樹脂微粒子等を用いることができる。

【0056】また、本発明のトナーを用いた現像の形態に応じ、導電性物質（例えば導電性カーボンブラック、グラファイト）、磁性体微粒子（例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属、各種合金、及びフェライト等のこれらの酸化物等の公知の強磁性体微粒子）などをトナーに添加することができる。

【0057】本発明のトナーを2成分現像剤として用いる場合には、本発明のトナーをキャリアー粉と混合して用い、2成分磁気ブラシ現像法等により現像することができる。

【0058】キャリアーとしては、公知のものが全て使用可能である。例示するならば、粒径50乃至200 μ m程度の鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉、ガラスビーズ等、及びこれらの表面をアクリル酸エステル共重合体、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、スチレンー

ーメタクリル酸エステル共重合体、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、フッ化エチレン系樹脂等でコーティングしたものなどが挙げられる。

【0059】本発明のトナーを1成分現像剤として用いる場合には、上記のようにしてトナーを製造する際に、例えば鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉等の強磁性材料製の微粉体を添加分散させて用いることができる。この場合の現像法としては、例えば接触現像法、ジャンピング現像法等の方法を挙げることができる。

【0060】本発明のトナーにとって好ましい現像剤の形態としては、例えば、磁気ブラシ現像法等により現像することができる2成分トナー、非磁性1成分トナー、絶縁性磁性トナーを挙げることができる。本発明のトナーを画像形成対象物に定着させる定着法としては、トナーの形態やトナー用樹脂等を適切に選択することにより、ヒートロール定着或は圧力定着が可能である。

【0061】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明の静電荷像現像用トナーについて更に詳しく説明する。なお、以下の記述においては、「重量部」を「部」と略す。

【0062】実施例1（第1の実施の形態の例）

スチレンーアクリル樹脂粉（粒径約10 μ m）100部に三菱化学社製のカーボンブラックMA8（pH=3.0）1部を加え、ハイブリタイザー（奈良機械製作所NHS-1型）で攪拌（16000rpmで3分間）することにより、前記樹脂粉の表面部にカーボンブラックを固定してなる黒色トナーを得た。

【0063】このトナー2.5gと鉄粉キャリアー（パウダーテック社製、TEFV200/300）50gをポリエチレン製容器に入れ、ボールミル用の回転台を使用して150rpmで10分間攪拌した後、その帯電量を、25 \pm 1 $^{\circ}$ C、50乃至60RH（相対湿度）の条件下測定したところ、このトナーの摩擦帯電量は-33.7 μ C/gであった。

【0064】実施例2乃至10（第1の実施の形態の例）

実施例1におけるカーボンブラックを、それぞれ表1に示したカーボンブラックに代えて、それぞれ実施例1と同様にしてトナーを作成し、実施例1と同様にして帯電量を測定した。測定結果を、実施例1のものを含めて表1に示す。

【0065】

【表1】

実施例	カーボンブラック (C.B)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)
1	MA8	-33.7
2	#40	-17.3
3	#45L	-16.4
4	#2400B	-48.3
5	MA100	-30.6
6	#900	-13.2
7	FW200	-27.3
8	酸化処理カーボンブラック-1	-23.7
9	酸化処理カーボンブラック-2	-25.6
10	酸化処理カーボンブラック-3	-20.3

表1に示した各実施例におけるカーボンブラックの物理化学特性を表2に示す。 * 【0066】

* 【表2】

カーボンブラック	粒径 [nm]	比表面積 [BET m^2/g]	着色力 [%]	DBP吸油量 [ml/100g]	揮発分 [%]	pH
MA8	24	137	139	58	3.5	3.0
#40	20	135	124	110	0.8	8.0
#45L	24	127	140	45	1.1	8.0
#2400B	15	280	130	45	10.0	2.0
MA100	22	134	127	100	1.5	3.5
#900	18	250	142	55	2.0	8.0
FW200	13	460		420	20.0	2.5
酸化処理カーボン ブラック-1	MA100の次亜塩素酸ソーダによる湿式酸化処理品					
酸化処理カーボン ブラック-2	#45Lの次亜塩素酸ソーダによる湿式酸化処理品					
酸化処理カーボン ブラック-3	#40の次亜塩素酸ソーダによる湿式酸化処理品					

実施例11 (第2の実施の形態の例)

スチレン-アクリル樹脂100部に対し、三菱化学社製のカーボンブラック#44 (pH=8.0) 50部を混合し、加熱ロールを用いて熔融混練した。この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて微粉碎することにより、0.5乃至1 μm の黒色樹脂粒子(II)を得た。

【0067】この黒色樹脂粒子(II)10部と、前記と同一のスチレン-アクリル樹脂の樹脂粉(I) (粒径7乃至8 μm) 90部を、ヘンシェルミキサー中で回転数2000rpmで2分間攪拌混合した。これに対し更に0.5部のカーボンブラック#44を加え、同様に1分間攪拌した。

【0068】このようにして得られたものを、ハイブリタイザー (奈良機械製作所NHS-1型) を用いて処理することにより、樹脂粉(I)の表面部に黒色樹脂粒子(II)及びカーボンブラック#44が固定された黒色トナーを得た。

【0069】得られたトナー5部に対して鉄粉キャリア

(パウダーテック社製 TEFV200/300) 95部を混合して現像剤を調製した。この現像剤の初期ブローオフ荷電量は、 $-20.6\mu\text{C/g}$ であった。また、この現像剤の低温低湿(10℃、30%RH)及び高温高湿(35℃、80%RH)における初期ブローオフ荷電量は、それぞれ $-21.1\mu\text{C/g}$ 及び $-20.0\mu\text{C/g}$ と、非常に安定していた。

【0070】また、この現像剤を用いて繰返し実写したところ、帯電の立上がり性、帯電安定性及び持続性が良好で、初期及び連続複写後においても画像濃度は安定しており、カブリ等のない良質の黒色画像が得られた。

【0071】実施例12 (第2の実施の形態の例)
ポリエステル樹脂 (日本合成化学工業社製 HP-313) 100部に対し、三菱化学社製のカーボンブラックMA8 (pH=3.0) 50部を混合し、加熱ロールを用いて熔融混練した。この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて微粉碎して、0.5乃至1 μm の黒色樹脂粒子(II)を得た。

【0072】この黒色樹脂粒子(II)10部と、前記と

同一のポリエステル樹脂の樹脂粉 (I) (粒径 7 乃至 8 μm) 90 部を、ヘンシェルミキサー中で回転数 2000 rpm で 2 分間攪拌混合した。これに対し更に 0.5 部のカーボンブラック MA8 を加え、同様に 1 分間攪拌した。

【0073】このようにして得られたものを、ハイブリタイザー (奈良機械製作所 NHS-1 型) を用いて処理することにより、樹脂粉 (I) の表面部に黒色樹脂粒子 (II) 及びカーボンブラック MA8 が固定された黒色トナーを得た。

【0074】得られたトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー (パウダーテック社製 TEFV200/300) 95 部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて、市販の複写機で複写テストを行ったところ、実施例 11 と同様に良質の画像が得られた。

【0075】実施例 13 (第 3 の実施の形態の例) スチレン-アクリル樹脂 (三洋化成社製 ハイマー SM B600) 100 部に対し、三菱化学社製のカーボンブラック MA100 (pH=3.0) 5 部を混合し、加熱ロールを用いて熔融混練した。この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて微粉碎して、粒径約 10 μm の黒色樹脂微粉 (III) を得た。

【0076】この黒色樹脂微粉 (III) 100 部に、前記と同じカーボンブラック 1 部を加え、ハイブリタイザー (奈良機械製作所 NHS-1 型) で攪拌 (1600 rpm で 3 分間) することにより、黒色樹脂粉 (III) の表面部にカーボンブラック MA100 が固定された黒色トナーを得た。

【0077】得られたトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー (パウダーテック社製 TEFV200/300) 95 部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて市販の複写機で複写テストを行ったところ、実施例 11 と同様に良質の画像が得られた。

【0078】実施例 14 (第 3 の実施の形態の例) カーボンブラック MA100 を、オリエント化学工業社製の OIL Yellow 127 (8 部) に代え、実施例 13 と同様に処理して粒径約 10 μm の黄色樹脂微粉 (III) を得た。

【0079】この黄色樹脂微粉 (III) 100 部に 0.3 部のカーボンブラック MA8 を加え、ハイブリタイザー (奈良機械製作所 NHS-1 型) を用いて処理することにより、黄色樹脂微粉 (III) の表面部にカーボンブラック MA8 が固定されたトナーを得た。

【0080】得られたトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー (パウダーテック社製 TEFV200/300) 95 部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて市販の複写機で複写テストを行ったところ、良質の黄色画像が得られた。

【0081】実施例 15

実施例 14 において得られた黄色樹脂微粉 (III) 1

00 部に 0.05 部のカーボンブラック #2400B を加え、実施例 14 と同様の処理を行い、表面部にカーボンブラック #2400B が固定されたトナーを得た。

【0082】得られたトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー (パウダーテック社製 TEFV200/300) 95 部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて市販の複写機で複写テストを行ったところ、良質の黄色画像が得られた。

【0083】実施例 16 (第 3 の実施の形態の例)

カーボンブラック MA100 を、オリエント化学工業社製の OIL RED 308 (8 部) に代え、実施例 13 と同様に処理して粒径約 10 μm の赤色樹脂微粉 (III) を得た。

【0084】この赤色樹脂微粉 (III) 100 部にカーボンブラック MA8 (0.3 部) を加え、ハイブリタイザー (奈良機械製作所 NHS-1 型) を用いて処理することにより、赤色樹脂微粉 (III) の表面部にカーボンブラック MA8 が固定されたトナーを得た。

【0085】得られたトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー (パウダーテック社製 TEFV200/300) 95 部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて市販の複写機で複写テストを行ったところ、良質の赤色画像が得られた。

【0086】実施例 17 (第 3 の実施の形態の例)

カーボンブラック MA100 を、オリエント化学工業社製の VALIFAST BLUE2606 (8 部) に代え、実施例 13 と同様に処理して粒径約 10 μm の青色樹脂微粉 (III) を得た。

【0087】この青色樹脂微粉 (III) 100 部にカーボンブラック MA8 (0.3 部) を加え、ハイブリタイザー (奈良機械製作所 NHS-1 型) を用いて処理することにより、青色樹脂微粉 (III) の表面部にカーボンブラック MA8 が固定されたトナーを得た。

【0088】得られたトナー 5 部に対して鉄粉キャリアー (パウダーテック社製 TEFV200/300) 95 部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて市販の複写機で複写テストを行ったところ、良質の青色画像が得られた。

【0089】実施例 18 (第 4 の実施の形態の例)

スチレン-ブタジエンゴムを乾燥、凝固させることにより得られた粉末 95 部と、カーボンブラック (三菱化学社製のカーボンブラック #45L) 5 部を、ヘンシェルミキサーで混合した後、加熱ロールで熔融混練した。この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて微粉碎して、粒径約 10 μm の黒色樹脂微粉 (III)、すなわち母粒子を得た。

【0090】一方、この母粒子の周辺に設ける外殻を構成する材料として、ポリエステル樹脂 (日本合成化学工業社製 HP-313) 100 部に対し、実施例 9 で使用した酸化処理カーボンブラック-2 を 50 部混合し、

この混合物を熱ロールを用いて熔融混練した。この混練物を冷却した後これを粗粉碎し、更にジェット粉碎機を用いて微粉碎して、0.5乃至1 μ mの黒色樹脂粒子(II)を得た。

【0091】次に、黒色樹脂微粉(III)90部(母粒子)と、黒色樹脂粒子(II)10部を、ヘンシェルミキサー中で回転数2000rpmで3分間攪拌混合した。

【0092】このようにして得られたものを、ハイブリタイザー(奈良機械製作所NHS-1型)を用いて処理することにより、黒色樹脂粉(III)の表面部に黒色樹脂粒子(II)が固定された黒色トナーが得られた。

【0093】得られたトナー5部に対して鉄粉キャリアー(パウダーテック社製TEFV200/300)95部を混合して現像剤を調製した。この現像剤を用いて市販の複写機で複写テストを行ったところ、細線再現性に優れた画像が得られた。

【0094】比較例1

実施例1と同じスチレン-アクリル樹脂100部と、2部の三菱化学社製のカーボンブラック#40を、加熱ロールを用いて120℃で熔融混練し、冷却後、粉碎し、分級することにより、平均粒径10 μ mのトナーを得た。

【0095】このトナーについて実施例1と同様にして帯電量を測定したところ、-7 μ C/gであった。

【0096】比較例2

実施例1と同じスチレン-アクリル樹脂100部と、5部の三菱化学社製のカーボンブラックMA100を、加熱ロールを用いて120℃で熔融混練し、冷却後、粉碎し、分級することにより、平均粒径10 μ mのトナーを得た。

【0097】このトナーについて実施例1と同様にして帯電量を測定したところ、-6.1 μ C/gであった。

【0098】比較例3

実施例1と同じスチレン-アクリル樹脂100部と、三菱化学社製の20部のカーボンブラックMA100を、加熱ロールを用いて120℃で熔融混練し、冷却後、粉碎し、分級することにより、平均粒径10 μ mのトナーを得た。

【0099】実施例1と同様にして、このトナーの帯電量を測定したところ、-4.3 μ C/gであった。

【0100】比較例4

実施例1及び比較例1、2、3で使用したスチレン-アクリル樹脂(平均粒径10 μ m)の帯電量を、実施例1と同様に測定したところ、-7.2 μ C/gであり、帯電量は殆ど変化していなかった。これにより、比較例1及至3のような均一分散系のカーボンブラック含有トナーでは、カーボンブラックの量を増やすとその導電性のため帯電量が減少する傾向にあることが確認された。